## (9) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

## PatentschriftDE 3907857 C1

(5) Int. Cl. 5: C 23 C 16/32

> C 23 C 16/56 C 23 C 14/48 // F16J 3/02, G03F 1/08



DEUTSCHES PATENTAMT ②1) Aktenzeichen:

P 39 07 857.4-45

Anmeldetag:

10. 3.89

Offenlegungstag:

S Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: 23. 5. 90

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung eV, 8000 München, DE

(2) Erfinder:

Csepregi, Laszlo, Dr.-Ing., 8000 München, DE; Schliwinski, Hans-Jürgen, Dipl.-Phys.; Pelka, Michael, Dipl.-Ing.; Windbracke, Wolfgang, Dipl.-Phys. Dr., 1000 Berlin, DE

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 37 33 311 A1 US 44 02 762

(S) Verfahren zur Herstellung einer Schicht aus amorphem Silizium-Karbid

Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht aus amorphem Silizium-Karbid, bei welchem die Prozeßtemperatur möglichst gering gehalten wird. Bei der Verwendung eines plasmaunterstützten Prozesses zur Materialabscheidung entsteht eine Schicht, die Wasserstoff enthält und unter einer Druckspannung steht.

Da die Druckspannung zur Waferverbiegung und möglicherweise zur Ablösung der Schicht führen kann, ist es vorteilhaft, in der Schicht eine möglichst geringe Spannung einzustellen. Für die Verwendung als Membrane sollte die Schicht sogar unter einer geringen Zugspannung stehen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zur Reduzierung der Druckspannung lonen in die Schicht implantiert und die Schicht anschließend einer Temperaturbehandlung unterzogen.

Mit Hilfe des Verfahrens werden beispielsweise Schichten für ultradünne Membranen, zur Passivierung und als Fenster in der IC-Technik und der Mikromechanik hergestellt.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht aus amorphem Silizium-Karbid (a-SiC) insbesondere für die Verwendung als ultradünne Mem-

Zur Herstellung einer ultradünnen Membrane wird nach dem Stand der Technik eine Schicht (meistens eine Siliziumverbindung) auf ein Substrat aus Silizium aufgebracht und anschließend das Substrat bis auf einen 10 Stützrand mit Hilfe von Ätzverfahren entfernt.

Aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften wie hohe thermische Leitfähigkeit, elektrische Isolierung, optische Transparenz und hohe Resistenz gegenüber vielen Ätzlösungen wird für viele An- 15 wendungen Silizium-Karbid als Schichtmaterial be-

Um eine Schicht aus einer Silizium-Verbindung, insbesondere aus Silizium-Karbid auf ein Substrat aufzubringen, stehen verschiedene Technologien zur Verfü- 20 gung. In der DE-OS 37 33 311 erfolgt die Abscheidung der SiC-Schicht mittels der CVD-Methode (chemical vapour deposition), wobei die Silizium-Einkristallscheibe (Substrat) zunächst auf eine Temperatur im Bereich von 1000 bis 1350°C unter einer H2-Atmosphäre aufge- 25 heizt wird, danach mit einem geeigneten Ätzmittel angeätzt wird, danach unter Einfluß von H2 gespült wird und anschließend die SiC-Schicht aus einer Silizium und Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gasatmosphäre angebracht wird, wonach das beschichtete Substrat auf 30 Raumtemperatur unter H2 Atmosphäre abgekühlt wird.

Auch bei der häufig angewandten LPCVD-Methode (low pressure chemical vapor deposition) zum Aufbringen der Schicht wird das Substratmaterial Temperaturen von über 800°C ausgesetzt.

Diese bekannten Verfahren können nicht eingesetzt werden, wenn es darauf ankommt, eine Schicht bei möglichst niedriger Temperatur herzustellen, beispielsweise, wenn auf einem Chip eine Membrane neben einem elektronischen Auswerte-Schaltkreis hergestellt werden 40 soll. Bei einer Weiterentwicklung der LPCVD-Methode können hohe Temperaturen dadurch vermieden werden, daß die Schicht in einem Plasma aufgebracht wird (PECVD-Methode, plasma enhanced CVD).

Bei dieser Methode entsteht allerdings keine reine 45 Silizium-Karbid-Schicht (SiC), vielmehr enthält die Schicht Wasserstoff (a-SiC:H), und besitzt andere physikalische Eigenschaften als eine Silizium-Karbidschicht.

Schichten, die mit dem in der DE-OS 37 33 311 beschriebenen CVD-Verfahren, oder mit der LPCVD-Me- 50 thode aufgebracht werden, weisen hohe mechanische Zugspannungen auf, und eignen sich deshalb nicht zur Herstellung stabiler Membranen. Um diese Zugspannung zu erniedrigen, also die Druckspannung in der Schicht zu erhöhen, werden bei den bekannten Verfah- 55 ren Ionen in die Schicht implantiert.

Im Gegensatz zu diesen Verfahren führt die Plasmaabscheidung zu einer Silizium-Karbidschicht die Wasserstoff enthält und eine hohe Druckspannung aufweist. Infolge der Druckspannung unter der die Schicht 60 einer Schicht auf einem Silizium-Substrat auch in Temsteht, ist es nicht möglich, mechanisch stabile und technisch nutzbare Membranen herzustellen. Um eine zur Herstellung einer Membrane geeignete Schicht zu erhalten, muß die hohe Druckspannung erniedrigt werden. Für die Verwendung als Membranen sollte die Schicht unter einer geringen Zugspannung von  $5 \times 10^7$ Nm<sup>-2</sup> stehen.

Versuche, die Druckspannung von aufgesputterten

bzw. mit der PECVD-Methode abgeschiedenen Silizium-Karbidschichten durch Temperaturbehandlung (Tempern) zu r duzieren, werden von Madouri A., Gosnet A.M., und Bourneix, J., beschrieben in Microelectronic Engineering 6, 1987, S. 241 – 245. Bei diesem Verfahren muß die Probe bei der Temperaturbehandlung zur Verringerung der Druckspannung wenigstens auf 550°C erwärmt werden. In vielen Fällen ist es wünschenswert, mit niedrigeren Temperaturen auszukommen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Schicht aus amorphem Silizium-Karbid anzugeben, bei welchem die Druckspannung in der Schicht bei möglichst niedriger Temperatur reduziert werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem plasmaunterstützten Abscheideprozeß dadurch gelöst, daß die mechanische Druckspannung vor der Temperaturbehandlung durch Implantation von Ionen erniedrigt

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß das Implantieren von Ionen im Vollmaterial zur Volumenzunahme führt. Bei der Abscheidung einer Schicht mit dem in der DE-OS 37 33 311 beschriebenen Verfahren oder mit der LPCVD-Methode wird, wie oben bereits beschrieben, im Anschluß eine Ionenimplantation durchgeführt, um die Zugspannung zu verringern, da solche Schichten nach der Abscheidung unter einer hohen Zugspannung stehen. Deshalb ist es ein überraschendes Ergebnis der vorliegenden Erfindung, daß durch Implantation von Ionen in die a-SiC:H-Schicht genau das Gegenteil, nämlich eine Reduzierung der Druckspannung, erreicht wird.

In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens gekennzeichnet. Nach Anspruch 2 erfolgt die Plasmaabscheidung bei 270°C und die Temperaturbehandlung wird bei 450°C durchgeführt. Damit werden bei diesem Verfahren das Substrat und die Schicht einer maximalen Temperatur ausgesetzt, die 100°C unterhalb der Temperatur liegt, die bei der Temperaturbehandlung ohne vorherige Implantation von Ionen erforderlich ist.

In manchen Fällen kann es angebracht sein die Druckspannung ausschließlich durch Implantation von Ionen in die Schicht zu reduzieren, wobei die Temperaturbehandlung völlig entfällt. Auf dieses Verfahren wird zurückgegriffen, wenn es im Rahmen eines Prozesses eingesetzt werden soll, der mit einer Temperatur von 450°C nicht verträglich ist.

Im Anspruch 3 ist das Verfahren so weiterentwickelt, daß durch Wahl der Dosisleistung des Ionenstrahls und der Beschleunigungsspannung und der Implantationsdauer der mechanische Spannungszustand der Schicht einstellbar ist. Eine besonders vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens ist in Anspruch 4 gekennzeichnet. Hier werden zur Reduzierung der Druckspannung Wasserstoffionen in die Schicht implantiert.

Die mit der Erfindung erzielten Vorteile liegen insbesondere darin, daß das Verfahren für die Herstellung peraturempfindlichen Prozessen herangezogen werden kann, wenn die bekannten Verfahren wegen zu hohen Temperaturen ausscheiden. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß eine Schicht aus einem Ma-65 terial hergestellt werden kann, das aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften einen häufig verwendeten Ausgangsstoff in der Halbleiterelektronik und in der Mikrostrukturtechnik darstellt. Bisher wird

10

40

4

Silizium-Karbid in der Halbleitertechnologie bereits als Passivierungs-Dielektrikum, in HeteroJunction-Solarzellen, als Fensterschicht in a-Si:H p-i-n- Solarzellen, in lichtemittierenden Bauteilen (LED) und in Multilayer-Strukturen angewendet.

Die Verwendung von a-SiC:H-Schichten für Membranen in der Lithographie, der Elektronen- bzw. Ionenprojektion und in der Sensorik wird mit dem Fortschreiten der Sub-µ-Technologie- und der Mikromechanik in der Zukunft stark zunehmen.

Im Folgenden wird das Verfahren anhand eines Ausführungsbeispieles näher erläutert.

In einer kommerziellen Anlage erfolgt die Plasmaabscheidung der a-SiC:H-Schicht auf Siliziumsubstrate (Wafer) mit einem Durchmesser von 100 mm. In die 15 Kammer wird CH4 und SiH4 eingeleitet. Die Gasflüsse betragen für CH4 2000 Standard-cm³ und für SiH4 150 Standard-cm³. Die Hochfrequenz-Leistung beträgt 520 W. Der Kammerdruck der Anlage beträgt 0,426 mbar, die Abscheidung findet bei 270°C statt. Nach der Abscheidung auf den Silizium-Wafer steht die Schicht unter einer Druckspannung von  $-4 \times 10^8 \text{ Nm}^{-2}$ . Anschließend wird die Schicht mit Wasserstoffionen bei einer Beschleunigungsspannung von 100 keV und einer lonendosis von  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$  beschossen. Die Implantation 25 der Wasserstoffionen führt zu Umordnungsprozessen in der Schicht, wodurch die Druckspannung reduziert wird.

Durch Tempern bei 450°C wird die Druckspannung weiter reduziert. Die Parameter der Ionenimplantation und der Temperaturbehandlung werden so gewählt, daß die Druckspannung in eine Zugspannung überführt wird und in der Schicht eine für die Membranherstellung erforderliche Zugspannung von  $0.5 \times 10^8 \, \text{Nm}^{-2}$  entsteht.

Die angegebenen Zahlenwerte und die spezielle Wahl der Ionensorte stellen keine Einschränkungen des Verfahrens dar, sondern optimale Prozeßparameter für die Herstellung einer Schicht für einen bestimmten Anwendungsfall.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Schicht aus amorphem Silizium-Karbid, bei welchem auf ein 45 Silizium-Substrat mit Hilfe eines plasmaunterstützten Abscheideprozesses (PECVD, plasma enhanced chemical vapour deposition), eine Schicht aus Silizium-Karbid, die eine hohe mechanische Druck-Spannung aufweist, abgeschieden wird, und die abgeschiedene Schicht einer bestimmten Temperatur ausgesetzt wird (Tempern), dadurch gekennzeichnet, daß die mechanische Druck-Spannung vor der Temperaturbehandlung durch Implantation von Ionen erniedrigt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der plasmaunterstützte Abscheideprozeß bei einer Temperatur von 270°C erfolgt und die Temperaturbehandlung unterhalb von 450°C durchgeführt wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Ionen-Implantation die Dosisleistung des Ionenstrahls die Beschleunigungsspannung und die Implantationsdauer zur Erzielung einer vorgebbaren Zugspannung eingestellt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß für die Ionen-Implan-

tation Wasserstoffionen eingesetzt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:

- Abscheidung der a-SiC:H-Schicht in einer kommerziellen Anlage bei einer Temperatur von 270°C und einem Druck von 0,426 mbar, bei einem CH<sub>4</sub>-Gasfluß von 2000 Standardcm<sup>3</sup> und einem SiH<sub>4</sub>-Gasfluß von 150 Standard-cm<sup>3</sup> und einer Hochfrequenz-Leistung von 520 W,

Implantation von Wasserstoffionen bei einer Beschleunigungsspannung von 100 keV und einer Ionendosis von 1 x 10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup>,

- Temperaturbehandlung bei 450°C,

- Wegätzen des Substrates bis auf einen Stützrand.

-Leerseite-